

1AP20 Rec'd PCT/JP 21 FEB 2006

## 明 細 書

## プラズマ発生電極及びプラズマ反応器

## 技術分野

- [0001] 本発明は、プラズマ発生電極及びプラズマ反応器に関する。さらに詳しくは、熱衝撃による破損を有効に防止することができるとともに、例えば、プラズマ発生電極を排気ガスの流路に配設し、発生したプラズマによって排気ガス进行处理する場合に、プラズマ発生電極を構成する単位電極の表面に堆積する堆積物の量を減少させて、均一なプラズマを安定して発生させることが可能なプラズマ発生電極及びプラズマ反応器。

## 背景技術

- [0002] 二枚の両端を固定された電極間に誘電体を配置し高電圧の交流、あるいは周期パルス電圧をかけることにより、無声放電が発生し、これによりできるプラズマ場では活性種、ラジカル、イオンが生成され、気体の反応、分解を促進することが知られており、これをエンジンや各種の焼却炉等から排出される排気ガスに含まれる有害成分の除去に利用できることが知られている。

- [0003] 例えば、エンジンや各種の焼却炉等から排出される排気ガスを、プラズマ場内を通過させることによって、この排気ガス中に含まれる、例えば、NO<sub>x</sub>、カーボン微粒子、HC、CO等进行处理する、プラズマ反応器等が開示されている(例えば、特許文献1参照)。

特許文献1:特開2001-164925号公報

## 発明の開示

- [0004] しかしながら、上述したプラズマ反応器は、均一なプラズマを安定して発生させることが困難であるとともに、エンジン等から排出される排気ガスを処理する場合に、プラズマ反応器を構成するプラズマ発生電極の表面に排気ガスに含まれる煤が堆積して排気ガスの流路を塞ぎ、圧力損失を上昇させるという問題があった。また、このプラズマ発生電極は、熱衝撃によって破損し易いという問題があった。
- [0005] 本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものであり、熱衝撃による破損を有効に

防止することができるとともに、例えば、プラズマ発生電極を排気ガスの流路に配設し、発生したプラズマによって排気ガスを処理する場合に、プラズマ発生電極を構成する単位電極の表面に堆積する堆積物の量を減少させて、均一なプラズマを安定して発生させることが可能なプラズマ発生電極及びプラズマ反応器を提供する。

[0006] 本発明は、以下のプラズマ発生電極及びプラズマ反応器を提供するものである。

[0007] [1]互いに対向する二つ以上の、長方形の表面及び四つの端面を有する板状の単位電極と、前記単位電極を所定間隔に隔てた状態で、前記単位電極の四つの端面に対応した四つの端部のうち、一組の互いに平行な端部(一組の端部)の少なくとも一方(固定端)を保持する保持部材とを備え、前記単位電極相互間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、互いに対向する前記単位電極の少なくとも一方が、誘電体となるセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜とを有する導電膜配設電極であるとともに、前記導電膜配設電極の四つの端部うち、前記一組の端部に隣接する他の一組の互いに平行な端部(他の一組の端部)側における、前記導電膜の先端から前記セラミック体の先端までの距離 $a$ (mm)と、前記セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $(c/2) \leq a \leq 5c$ の関係を満たすプラズマ発生電極。

[0008] [2]前記導電膜配設電極の前記固定端側における、前記導電膜の先端から前記セラミック体の先端までの距離 $b$ (mm)と、前記セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $2c \leq b \leq 10c$ の関係を満たす前記[1]に記載のプラズマ発生電極。

[0009] [3]前記導電膜配設電極の、前記一組の端部が、前記固定端以外の端部(自由端)を有する場合、前記自由端側における、前記導電膜の先端から前記セラミック体の先端までの距離 $d$ (mm)と、前記セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $(c/2) \leq d \leq 5c$ の関係を満たす前記[1]又は[2]に記載のプラズマ発生電極。

[0010] [4]前記導電膜の厚さが、 $5 \sim 30 \mu m$ である前記[1]～[3]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

[0011] [5]前記セラミック体が、アルミナ、ムライト、セラミックガラス、ジルコニア、コージェライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、及びガラスからなる群から選ばれる少なくとも一種のセラミックを含む前記[1]～[4]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

- [0012] [6]前記導電膜が、タングステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む前記[1]～[5]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [0013] [7]前記[1]～[6]のいずれかに記載のプラズマ発生電極と、所定の成分を含むガスの流路(ガス流路)を内部に有するケース体とを備え、前記ガスが前記ケース体の前記ガス流路に導入されたときに、前記プラズマ発生電極で発生したプラズマにより前記ガスに含まれる前記所定の成分が反応することが可能なプラズマ反応器。
- [0014] [8]前記プラズマ発生電極に電圧を印加するためのパルス電源をさらに備えた前記[7]に記載のプラズマ反応器。
- [0015] [9]前記パルス電源が、その内部に少なくとも1つのSIサイリスタを有する前記[8]に記載のプラズマ反応器。
- [0016] 本発明のプラズマ発生電極は、熱衝撃による破損を有効に防止することができるとともに、例えば、プラズマ発生電極を排気ガスの流路に配設し、発生したプラズマによって排気ガスを処理する場合に、プラズマ発生電極を構成する単位電極の表面に堆積する堆積物の量を減少させて、均一なプラズマを安定して発生させることができる。さらに、本発明のプラズマ反応器は、このようなプラズマ発生電極を備えているため、単位電極の表面に堆積物が堆積し難く、効率よくガスを反応させることができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態における、単位電極の表面に垂直な平面で切断した断面図である。
- [図2]本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する単位電極を示す斜視図である。
- [図3]本発明のプラズマ発生電極の他の実施の形態における、単位電極に垂直な面で切断した断面図である。
- [図4]本発明のプラズマ発生電極の他の実施の形態における、単位電極に垂直な面で切断した断面図である。
- [図5(a)]本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態を、ガスの流れ方向を含む平面で切断した断面図である。

[図5(b)]図5(a)のA-A線における断面図である。

### 符号の説明

- [0018] 1…プラズマ発生電極、2…単位電極、3…セラミック体、4…導電膜、5…保持部材、6…固定端、7…自由端、8…導電膜配設電極、9…他の一組の端部、11…プラズマ反応器、12…ケース体、13…ガス流路、14…他方の単位電極、15…一組の端部。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、図面を参照して、本発明のプラズマ発生電極及びプラズマ反応器の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。
- [0020] 図1は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態における、単位電極の表面に垂直な平面で切断した断面図であり、図2は、本実施の形態のプラズマ発生電極を構成する単位電極を示す斜視図である。
- [0021] 図1及び図2に示すように、本実施の形態のプラズマ発生電極1は、互いに対向する二つ以上の、長方形の表面及び四つの端面を有する板状の単位電極2と、単位電極2を所定間隔に隔てた状態で、単位電極2の四つの端面に対応した四つの端部のうち、一組の互いに平行な端部(一組の端部15)の少なくとも一方(固定端6)を保持する保持部材5とを備え、単位電極2相互間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極1であって、互いに対向する単位電極2の少なくとも一方が、誘電体となるセラミック体3と、セラミック体3の内部に配設された導電膜4とを有する導電膜配設電極8であるとともに、導電膜配設電極8の四つの端部うち、一組の端部15に隣接する他の一組の互いに平行な端部(他の一組の端部9)側における、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $a$ (mm)と、セラミック体3の厚さ $c$ (mm)とが、 $(c/2) \leq a \leq 5c$ の関係を満たすものである。このように構成することによって、熱衝撃による破損を有効に防止するとともに、例えば、排気ガスの流路に配設してプラズマ発生電極1にて発生したプラズマによって排気ガス进行处理する場合に、プラズマ発生電極1を構成する単位電極2の表面に堆積する堆積物の量を減少させて、均一なプラズマを安定して発生させることができる。

[0022] 上述したように、本実施の形態のプラズマ発生電極1においては、互いに対向する単位電極2の少なくとも一方が、誘電体としてのセラミック体3と導電膜4とを有する導電膜配設電極8である。この導電膜配設電極8は、所謂、バリア放電型の電極であり、互いに対向する単位電極2相互間に均一なプラズマを発生させることができる。このため、本実施の形態のプラズマ発生電極1は、所定の成分を含むガスを、単位電極2相互間を通過させて反応させるプラズマ反応器、例えば、排気ガスを処理する排気ガス処理装置や空気等に含まれる酸素を反応させてオゾンを経製するオゾナイザ等に用いることができる。特に、導電膜4がセラミック体3の内部に配設されているために、排気ガス処理装置としてプラズマ発生電極1を用いた場合に、導電膜4と排気ガスとが直接接触することがないために、導電膜4の腐食や劣化を有効に防止することができる。

[0023] 特に、本実施の形態のプラズマ発生電極1においては、導電膜配設電極8の四つの端部うち、一組の端部15に隣接する他の一組の端部9側における、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $a$  (mm)と、セラミック体3の厚さ $c$  (mm)とが、 $(c/2) \leq a \leq 5c$ の関係を満たすように構成されている。導電膜配設電極8の他の一組の端部9側における、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $a$  (mm)が、 $(c/2)$  (mm)未満、即ち、距離 $a$  (mm)がセラミック体3の厚さ $c$  (mm)の $(1/2)$ 未満であると、導電膜配設電極8の他の一組の端部9側が熱衝撃によって破損し易くなる。また、導電膜配設電極8が、例えば、導電膜4を挟持した状態で二枚のシート状のセラミック(セラミックグリーンシート)を積層して形成したものである場合には、距離 $a$  (mm)が短過ぎることにより、他の一組の端部9側のセラミックグリーンシートの接着性が低下し、導電膜配設電極8の他の一組の端部9側に裂目が生じてしまう。このような導電膜配設電極8に電圧を印加して放電を行った場合、他の一組の端部9側から対向する電極に向かって放電が起こり、単位電極2相互間に均一なプラズマを安定して発生させることができない。特に対向配置された導電膜配設電極8において、も他の一組の端部9側に裂目が生じていた場合、この現象は顕著になる。一方、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $a$  (mm)が、 $5c$  (mm)を超える、即ち、距離 $a$  (mm)がセラミック体3の厚さ $c$  (mm)の5倍を超えると、導電膜配設電極8

の表面積に対する実際に放電の起きる面積の割合が低過ぎてプラズマの発生効率が低下する。また、プラズマ発生電極1を、燃焼排気ガス等処理する排気ガス処理装置に用いた場合に、導電膜配設電極8の表面の、他の一組の端部9側に相当する部位、即ち、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までのプラズマが発生しない部位に煤が堆積し、その単位電極2相互間の隙間を狭めて排気ガス処理装置の圧力損失を上昇させることとなる。そして、この状態がさらに続くと、堆積した煤が単位電極2相互間の隙間を完全に塞ぎ、排気ガスの流路を確保することができなくなる。

[0024] 本実施の形態のプラズマ発生電極1を構成する導電膜配設電極8においては、他の一組の端部9側のうちの少なくとも一方にて、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $a$  (mm)と、セラミック体3の厚さ $c$  (mm)とが、上述した関係を満たすものであればよいが、他の一組の端部9側の両方でその関係を満たしているものであることが好ましい。また、本実施の形態のプラズマ発生電極1を、気体の流れる流路の内部に配置して用いる場合には、特に、気体の流入する側に相当する端部において、上記の関係を満足することが好ましい。

[0025] 図1に示したプラズマ発生電極1は、十枚の単位電極2が、保持部材5によって、一枚おきに、それぞれ交互に一組の端部の反対側で保持された構成となっているが、図3に示すように、単位電極2が、一組の端部の両方で保持された構成としてもよい。この場合には、互いに対向する単位電極2において、それぞれ反対側の端部側から電圧を印加することができるように構成することが好ましい。なお、図1及び図3においては、十枚の単位電極2からプラズマ発生電極1が構成されているが、単位電極2の枚数はこれに限定されることはない。

[0026] また、図1に示したプラズマ発生電極1は、全ての単位電極2が、誘電体となるセラミック体3と、そのセラミック体3の内部に配設された導電膜4とを有した導電膜配設電極8であるが、本実施の形態においては、少なくとも一方の単位電極2が導電膜配設電極8であればよいことから、例えば、図4に示すように、プラズマ発生電極1を構成する単位電極2において、互いに対向する単位電極2の一方のみが導電膜配設電極8であり、対向する他方の単位電極14が、単なる導電性を有する板状の電極であってもよい。この場合、導電膜配設電極8と対向する他方の単位電極14の構成につ

いては特に特に限定されることはないが、従来公知の電極、例えば、導電性を有する金属から形成された板状の電極を好適に用いることができる。

[0027] また、本実施の形態のプラズマ発生電極1においては、導電膜配設電極8の固定端6側における、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $b$  (mm)と、セラミック体3の厚さ $c$  (mm)とが、 $2c \leq b \leq 10c$ の関係を満たすことが好ましい。

[0028] 固定端6側における、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $b$  (mm)が $2c$  (mm)未満であると、図3に示すように、単位電極2を二以上の端部で保持し、保持部材5と導電膜配設電極8が重なる配置となった場合に、固定端6側から保持部材5の内側を経由して沿面放電が起こり、単位電極2相互間に不均一なプラズマが発生する恐れがある。これを避けるためには保持部材5の幅を小さくすれば良いが、その場合、導電膜配設電極8を保持するのに十分な幅を得られなくなることがある。また、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $b$  (mm)が $10c$  (mm)を超えると、導電膜配設電極8の表面積に対する実際に放電の起きる面積の割合が低過ぎてプラズマの発生効率が低下することがある。

[0029] また、図1に示すように、本実施の形態のプラズマ発生電極1においては、導電膜配設電極8の、一組の端部15が、固定端6以外の端部(自由端7)を有する場合、自由端7側における、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $d$  (mm)と、セラミック体3の厚さ $c$  (mm)とが、 $(c/2) \leq d \leq 5c$ の関係を満たすことが好ましい。一組の端部15が自由端7を有する場合、自由端7側における、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $d$  (mm)が $(c/2)$  (mm)未満であると、導電膜配設電極8の自由端7側が熱衝撃によって破損し易くなる。また、導電膜配設電極8が、例えば、導電膜4を挟持した状態で二枚のシート状のセラミック(セラミックグリーンシート)を積層して形成したものである場合には、距離 $d$  (mm)が短過ぎることにより、自由端7側のセラミックグリーンシートの接着性が低下し、導電膜配設電極8の自由端7側に裂目が生じてしまうことがある。このような導電膜配設電極8に電圧を印加して放電を行った場合、自由端7側から対向する電極に向かって放電が起こり、単位電極2相互間に均一なプラズマを安定して発生させることができない。また、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までの距離 $d$  (mm)が $5c$ を超えると、導電膜配設電極8の表面

積に対する実際に放電の起きる面積の割合が低過ぎてプラズマの発生効率が低下する。また、プラズマ発生電極1を、燃焼排気ガス等処理する排気ガス処理装置に用いた場合に、導電膜配設電極8の表面の、自由端7側に相当する部位、即ち、導電膜4の先端からセラミック体3の先端までのプラズマが発生しない部位に煤が堆積し、その単位電極2相互間の隙間を狭めて排気ガス処理装置の圧力損失を上昇させることがある。

- [0030] また、本実施の形態のプラズマ発生電極1においては、単位電極2を構成する導電膜4の厚さについては特に限定されることはないが、放電効率やコスト面を考慮して、導電膜4の厚さが、5〜30  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。
- [0031] セラミック体3は、誘電体として好適に用いることができるものであれば、その材料については特に限定されることはないが、例えば、セラミック体が、アルミナ、ムライト、セラミックガラス、ジルコニア、コージュライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、及びガラスからなる群から選ばれる少なくとも一種のセラミックを含むことが好ましい。このようなセラミックを含むことによって、耐熱衝撃性に優れたセラミック体3とすることができる。
- [0032] 本実施の形態のプラズマ発生電極1においては、誘電体としてのセラミック体3の内部に導電膜4が配設された導電膜配設電極8を用いて放電を行うことから、導電膜4単独で放電を行う場合と比較して、スパーク等の片寄った放電を減少させることができるとともに、単位電極2相互間に小さな放電を複数の箇所で行うことができる。このような複数の小さな放電は、スパーク等の放電に比して流れる電流が少ないために、消費電力を削減することができ、さらに、誘電体が存在することにより、イオンの移動開始以前に放電が停止し、単位電極2相互間では電子の移動が優位となり、温度上昇を伴わないノンサーマルプラズマを発生させることができる。
- [0033] また、セラミック体3は、その気孔率が、0.1〜10%であることが好ましく、0.1〜3%であることがさらに好ましい。このように構成することによって、互いに対向する単位電極2相互間に効率よくプラズマを発生させることが可能となり、省エネルギー化を実現することができる。
- [0034] また、導電膜4は、単位電極2相互間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なものであればよく、特に限定されることはないが、例えば、導電膜

4が、タングステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含むことが好ましい。本実施の形態に用いられる導電膜4は、上述した金属が、その成分の60質量%以上を占めることが好ましい。なお、導電膜4が上述した群のうち二種類以上の金属を含む場合には、それら金属の総和が、その成分の60質量%以上を占めることが好ましい。

- [0035] 保持部材5については、単位電極2相互間を所定間隔に隔てた状態で、単位電極2の固定端6を保持することができるものであればよく、例えば、角柱状に形成されたセラミック等を用いることができる。具体的には、保持部材5が、アルミナ、窒化珪素、サイアロン、コージェライト、ムライト、ジルコニア、スピネル、窒化アルミニウム、シリカ、ガラス、結晶化ガラス、窒化硼素、及び窒化アルミニウム-窒化硼素複合材料からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。なお、この保持部材5は、局所的な沿面放電の防止の観点から、電気絶縁性を有することが好ましく、また、熱応力による破損を避けるため、熱膨張係数は低いことが好ましい。
- [0036] 単位電極2相互間の間隔については、必要とするプラズマの強度や電圧を印加する電源等によって適宜選択することが好ましく、例えば、排気ガス中のNO<sub>x</sub>処理に用いる場合には、単位電極2相互間の間隔を0.5〜2mmにすることが好ましい。
- [0037] 導電膜配設電極8を構成するセラミック体3は、テープ状のセラミックグリーンシートを用いて形成することができる。セラミックグリーンシートを用いた場合には、導電膜4をセラミックグリーンシートに塗工して配設することが好ましい。具体的な塗工の方法としては、例えば、スクリーン印刷、カレンダーロール、スプレー、静電塗装、ディップ、ナイフコータ、化学蒸着、物理蒸着等を好適例として挙げるができる。このような方法によれば、塗工後の導電膜4表面の平滑性に優れ、かつ厚さの薄い導電膜4を容易に形成することができる。
- [0038] 以下、本実施の形態のプラズマ発生電極1の製造方法について具体的に説明する。
- [0039] まず、プラズマ発生電極を構成するセラミック体となるテープ状のセラミックグリーンシートを形成するためのスラリー(セラミックグリーンシート製作用スラリー)を調製する

。このスラリーは、所定のセラミック粉末に適当なバインダ、焼結助剤、可塑剤、分散剤、有機溶媒等を配合して調製する。上述したセラミック粉末としては、例えば、アルミナ、ムライト、コージェライト、窒化珪素、窒化アルミニウム等の粉末を好適に用いることができる。また、焼結助剤は、セラミック粉末100質量部に対して、3〜10質量部加えることが好ましく、可塑剤、分散剤及び有機溶媒については、従来公知のセラミックグリーンシートを形成するために用いられるスラリーに使用されている可塑剤、分散剤及び有機溶媒を好適に用いることができる。なお、このセラミックグリーンシート製作用スラリーはペースト状であってもよい。

[0040] なお、本実施の形態に用いられるセラミック体は、押出成形で作製したセラミックシートを好適に用いることもできる。例えば、前述したセラミック粉末とメチルセルロース等の成形助剤や界面活性剤等を添加して調整した混練物を、所定の金型を通して押出された板状セラミック成形体を用いることもできる。

[0041] 次に、得られたセラミックグリーンシート製作用スラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、印刷法、リバースロールコータ法等の従来公知の手法に従って、所定の厚さとなるように成形してセラミックグリーンシートを形成する。このようにして形成されたセラミックグリーンシートは、切断、切削、打ち抜き、連通孔の形成等の加工を施したり、複数枚のセラミックグリーンシートを積層した状態で熱圧着等によって一体的な積層物として用いてもよい。

[0042] 一方、導電膜を形成するための導体ペーストを調製する。この導体ペーストは、例えば、モリブデン粉末にバインダ及びテルピネオール等の溶剤を加え、トリロールミルを用いて十分に混練して得ることができる。なお、上述したセラミックグリーンシートとの密着性及び焼結性を向上させるべく、必要に応じて導体ペーストに添加剤を加えてもよい。

[0043] 導電膜の金属成分にセラミック体と同じ成分を添加することにより、導電膜とセラミック体との密着性を良くすることが可能となる。また、金属成分に添加するセラミック体成分にガラス成分を加えることもできる。ガラス成分の添加により、導電膜の焼結性を向上し、密着性に加え緻密性が向上する。金属成分以外のセラミック体の成分及び／又はガラス成分の総和は、30質量%以下が好ましい。30質量%を超えると、抵抗

値が下がり、導電膜としての機能が得られないことがある。

[0044] このようにして得られた導体ペーストを、セラミックグリーンシートの表面にスクリーン印刷等を用いて印刷して、所定の形状の導電膜を形成する。この際、セラミック体の厚さ、本実施の形態においてはセラミックグリーンシートを二枚重ねた状態でセラミック体を形成することから、セラミックグリーンシート二枚分の厚さをセラミック体の厚さとし、導電膜配設電極を用いプラズマ発生電極を組立てた際の、その導電膜配設電極の四つの端部うち、固定端を含む一組の端部に隣接する他の一組の互いに平行な端部(他の一組の端部)側における、導電膜の先端からセラミック体の先端までの距離 $a$ (mm)と、セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $(c/2) \leq a \leq 5c$ の関係を満たすように印刷する。また、特に限定されることはないが、単位電極の固定端側における、導電膜の先端からセラミック体の先端までの距離 $b$ (mm)と、セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $2c \leq b \leq 10c$ の関係を満たすように印刷することが好ましい。また、導電膜配設電極の、上述した一組の端部が、固定端以外の端部(自由端)を有する場合、自由端側における、導電膜の先端からセラミック体の先端までの距離 $d$ (mm)と、セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $(c/2) \leq d \leq 5c$ の関係を満たすように印刷することが好ましい。

[0045] 次に、導電膜を印刷したセラミックグリーンシートと、これとは別のセラミックグリーンシートとを、印刷した導電膜を覆うようにして積層し、導電膜を内部に配設したセラミックグリーンシートを得る。このセラミックグリーンシートを積層する際には、温度 $100^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $10\text{MPa}$ で押圧しながら積層することが好ましい。

[0046] 次に、導電膜を内部に配設したセラミックグリーンシートを焼成して単位電極(導電膜配設電極)を形成する。このような方法によって、必要な枚数の導電膜配設電極を形成する。

[0047] また、別途、単位電極の固定端を保持するための保持部材を形成する。本実施の形態のプラズマ発生電極に用いられる保持部材は、例えば、アルミナ原料粉末と有機バインダの混合粉体を金型プレス成型後、バインダ仮焼、本焼成し、必要に応じて研削加工により最終寸法仕上げを行うことによって形成することができる。なお、保持部材を形成する方法は上述した方法に限定されることはない。

[0048] 次に、このようにして得られた保持部材で、単位電極を所定の間隔に保持する。この際、互いに対向する単位電極を全て導電膜配設電極としてもよいし、一方の単位電極のみを導電膜配設電極としてもよい。互いに対向する単位電極の一方のみを導電膜配設電極とする場合には、他方の電極として従来公知の金属板等の電極と、導電膜配設電極とを交互に保持部材で保持する。このようにして、本実施の形態のプラズマ発生電極を製造することができる。なお、本実施の形態のプラズマ発生電極を製造する方法は上記の方法に限定されることはない。

[0049] 次に、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態について具体的に説明する。図5(a)は、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態を、ガスの流れ方向を含む平面で切断した断面図、図5(b)は、図5(a)のA-A線における断面図である。

[0050] 図5(a)及び図5(b)に示すように、本実施の形態のプラズマ反応器11は、図1に示したような本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態(プラズマ発生電極1)と、所定の成分を含むガスの流路(ガス流路13)を内部に有するケース体12とを備え、このガスがケース体12のガス流路13に導入されたときに、プラズマ発生電極1によって発生したプラズマによりガスに含まれる所定の成分が反応することが可能なものである。本実施の形態のプラズマ反応器11は、排気ガス処理装置や、空気等に含まれる酸素を反応させてオゾンを経製するオゾナイザ等に好適に用いることができる。特に、本実施の形態のプラズマ反応器11は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態(プラズマ発生電極1)を備えてなることから、単位電極のそれぞれの端部における熱応力による破損や、煤等を含む排気ガスの処理装置として用いた際の単位電極表面への煤の堆積を有効に防止することができる。

[0051] 本実施の形態のプラズマ反応器11を構成するケース体12の材料としては、特に制限はないが、例えば、優れた導電性を有するとともに、軽量かつ安価であり、熱膨張による変形の少ないフェライト系ステンレス等であることが好ましい。

[0052] また、図示は省略するが、本実施の形態のプラズマ反応器においては、プラズマ発生電極に電圧を印加するための電源をさらに備えていてもよい。この電源については、プラズマを有効に発生させることができる電流を供給することが可能なものであれば、従来公知の電源を好適に用いることができる。また上述した電源としては、パル

ス電源であることが好ましく、この電源が、その内部に少なくとも1つのSIサイリスタを有することがさらに好ましい。このような電源を用いることによって、さらに効率よくプラズマを発生させることができる。

[0053] また、本実施の形態のプラズマ反応器においては、上述したように電源を備えた構成とせずに、外部の電源から電流を供給するような構成としてもよい。

[0054] プラズマ反応器を構成するプラズマ発生電極に供給する電流については、発生させるプラズマの強度によって適宜選択して決定することができる。例えば、プラズマ反応器を自動車の排気系中に設置する場合には、プラズマ発生電極に供給する電流が、電圧が1kV以上の直流電流、ピーク電圧が1kV以上かつ1秒あたりのパルス数が100以上(100Hz以上)であるパルス電流、ピーク電圧が1kV以上かつ周波数が100以上(100Hz以上)である交流電流、又はこれらのいずれか二つを重畳してなる電流であることが好ましい。このように構成することによって、効率よくプラズマを発生させることができる。

### 実施例

[0055] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0056] (実施例1)

互いに対向する二以上の板状の単位電極と、この単位電極を所定間隔に隔てた状態で、単位電極の一方の端部(固定端)を保持する保持部材とを備えたプラズマ発生電極を製造した。プラズマ発生電極を構成する単位電極は、誘電体となるセラミック体と、セラミック体の内部に配設された導電膜とを有している。

[0057] 単位電極を構成するセラミック体は、セラミックグリーンシートを用いて形成し、本実施例においては、セラミック体の表面の形状を縦90mm、横50mmの長方形とし、その厚さを1mmとした。また、導電膜は、タングステンを含むペーストを用いて、セラミック体の略中央に印刷して形成し、導電膜の大きさを、縦80mm、横48mm、厚さ10 $\mu$ mとした。本実施例のプラズマ発生電極においては、保持部材によって保持された端部(固定端)を含む、一組の互いに平行な端部(一組の端部)においては、それぞれの端部側における、導電膜の先端からセラミック体の先端までの距離が1mm(

セラミック体の厚さと同じ長さ)であり、上述した一組の端部に隣接する、他の一組の互いに平行な端部(他の一組の端部)においては、それぞれの端部側における、導電膜の先端からセラミック体の先端までの距離が5mm(セラミック体の厚さの5倍の長さ)である。

[0058] 本実施例のプラズマ発生電極を用いて、煤を含む排気ガスの処理試験を行った。単位電極の他の一組の端部側には、排気ガスに含まれる煤の付着はほとんど確認されず、30時間の連続試験を行った後、プラズマ発生電極を分解し単位電極表面の観察を行ったところ、顕著な煤の付着は見られなかった。

[0059] (比較例1)

導電膜の大きさを、横49.5mmとする以外は、実施例1と同様に構成されたプラズマ発生電極を製造した。本比較例のプラズマ発生電極においては、固定端を含む一組の端部に隣接する他の一組の端部側における、導電膜の先端からセラミック体の先端までの距離が0.25mm(セラミック体の厚さの $(1/4)$ の長さ)である。

[0060] セラミック体となる二枚のセラミックグリーンシートの内面に導電膜のペーストを印刷し、この導電膜をセラミックグリーンシートとともに焼成した際に、二枚のセラミックグリーンシートの間に裂目が生じた。得られた導電膜配設電極(単位電極)を用いて放電を行ったところ、裂目の部位から対向する単位電極へ向かって不均一な放電が起こり、単位電極相互間に均一な放電を生じることができなかった。

[0061] (比較例2)

導電膜の大きさを、横35mmとする以外は、実施例1と同様に構成されたプラズマ発生電極を製造した。本比較例のプラズマ発生電極においては、固定端を含む一組の端部に隣接する他の一組の端部側における、導電膜の先端からセラミック体の先端までの距離が7.5mm(セラミック体の厚さの7.5倍の長さ)である。

[0062] 実施例1と同様の排気ガスの処理試験を行った後、プラズマ発生電極を分解し単位電極表面の観察を行ったところ、単位電極の排気ガス入り口側に相当する電極端部側に顕著な煤の付着が見られた。

#### 産業上の利用可能性

[0063] 本発明のプラズマ発生電極は、熱衝撃による破損を有効に防止することができる

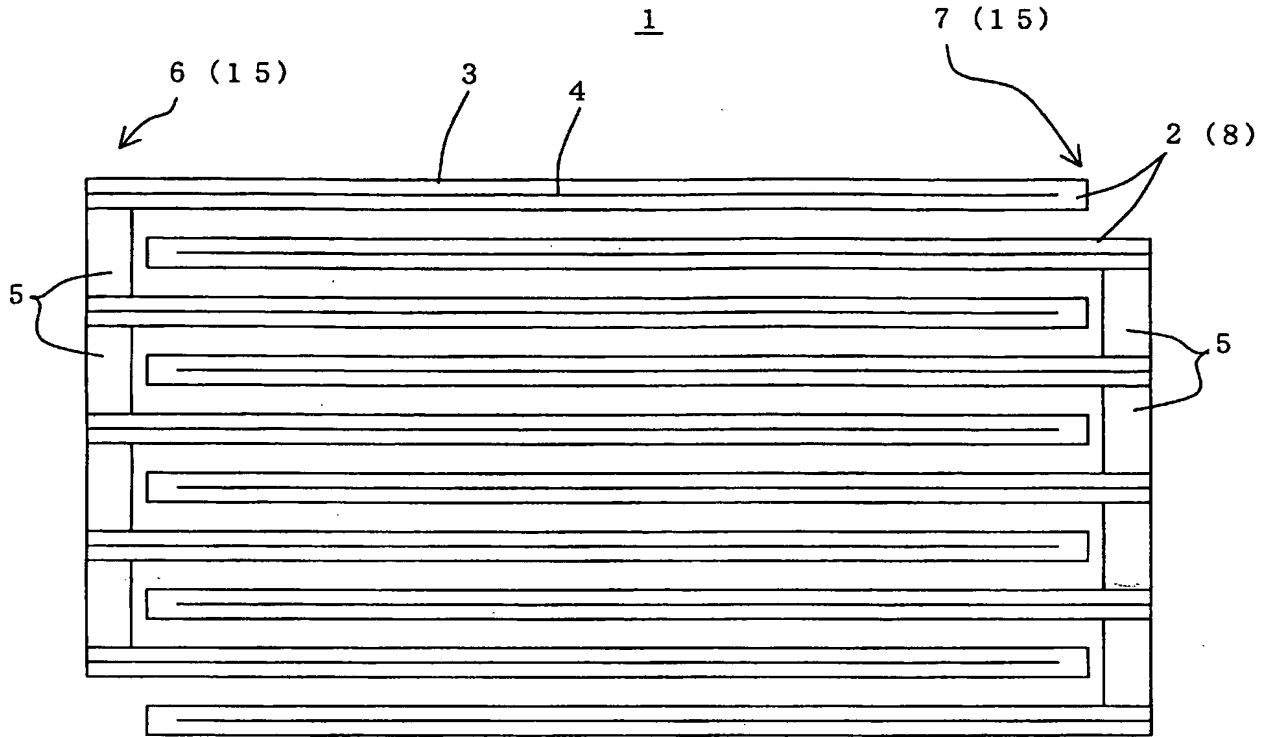
ともに、例えば、プラズマ発生電極を排気ガスの流路に配設し、発生したプラズマによって排気ガスを処理する場合に、プラズマ発生電極を構成する単位電極の表面に堆積する堆積物の量を減少させて、均一なプラズマを安定して発生させることができる。さらに、本発明のプラズマ反応器は、このようなプラズマ発生電極を備えており、均一かつ安定なプラズマを発生させることができるとともに、耐熱性に優れていることから、さまざまな種類のガスに対して使用することができる。

## 請求の範囲

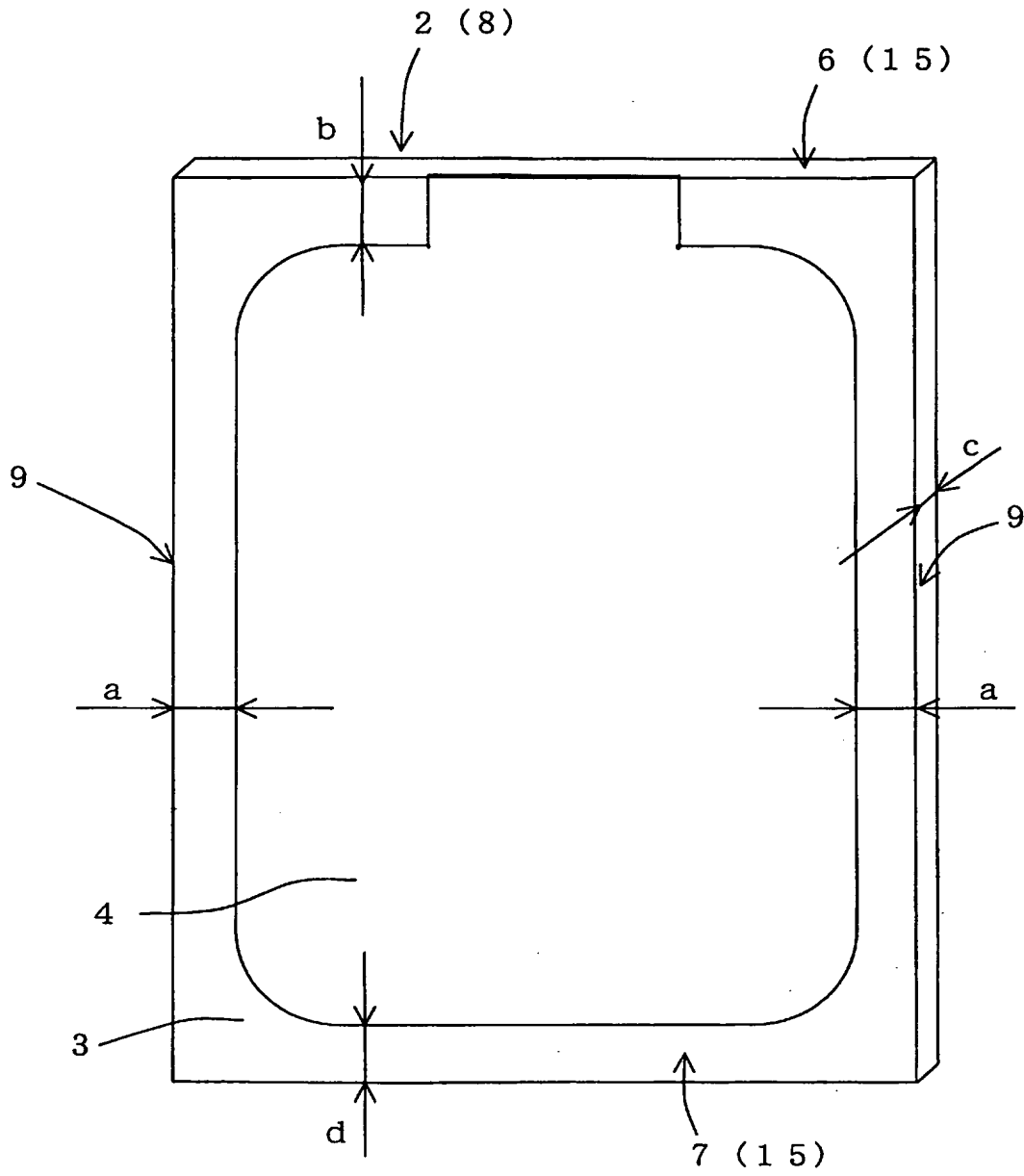
- [1] 互いに対向する二つ以上の、長方形の表面及び四つの端面を有する板状の単位電極と、前記単位電極を所定間隔に隔てた状態で、前記単位電極の四つの端面に対応した四つの端部のうち、一組の互いに平行な端部(一組の端部)の少なくとも一方(固定端)を保持する保持部材とを備え、前記単位電極相互間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、
- 互いに対向する前記単位電極の少なくとも一方が、誘電体となるセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜とを有する導電膜配設電極であるとともに、
- 前記導電膜配設電極の四つの端部うち、前記一組の端部に隣接する他の一組の互いに平行な端部(他の一組の端部)側における、前記導電膜の先端から前記セラミック体の先端までの距離 $a$ (mm)と、前記セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $(c/2) \leq a \leq 5c$ の関係を満たすプラズマ発生電極。
- [2] 前記導電膜配設電極の前記固定端側における、前記導電膜の先端から前記セラミック体の先端までの距離 $b$ (mm)と、前記セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $2c \leq b \leq 10c$ の関係を満たす請求項1に記載のプラズマ発生電極。
- [3] 前記導電膜配設電極の、前記一組の端部が、前記固定端以外の端部(自由端)を有する場合、前記自由端側における、前記導電膜の先端から前記セラミック体の先端までの距離 $d$ (mm)と、前記セラミック体の厚さ $c$ (mm)とが、 $(c/2) \leq d \leq 5c$ の関係を満たす請求項1又は2に記載のプラズマ発生電極。
- [4] 前記導電膜の厚さが、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [5] 前記セラミック体が、アルミナ、ムライト、セラミックガラス、ジルコニア、コーージェライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、及びガラスからなる群から選ばれる少なくとも一種のセラミックを含む請求項1～4のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [6] 前記導電膜が、タングステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む請求項1～5のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

- [7] 請求項1ー6のいずれかに記載のプラズマ発生電極と、所定の成分を含むガスの流路(ガス流路)を内部に有するケース体とを備え、前記ガスが前記ケース体の前記ガス流路に導入されたときに、前記プラズマ発生電極で発生したプラズマにより前記ガスに含まれる前記所定の成分が反応することが可能なプラズマ反応器。
- [8] 前記プラズマ発生電極に電圧を印加するためのパルス電源をさらに備えた請求項7に記載のプラズマ反応器。
- [9] 前記パルス電源が、その内部に少なくとも1つのSIサイリスタを有する請求項8に記載のプラズマ反応器。

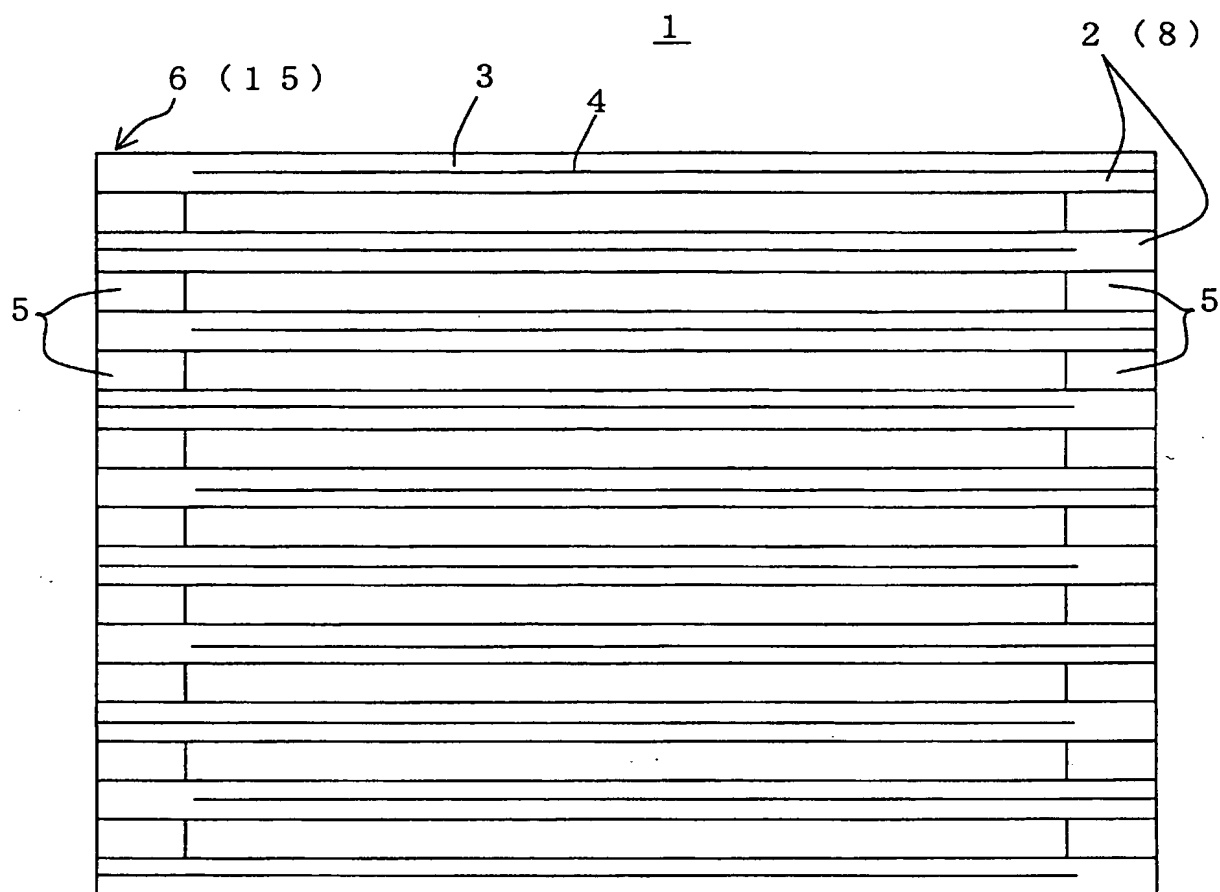
[[1]]



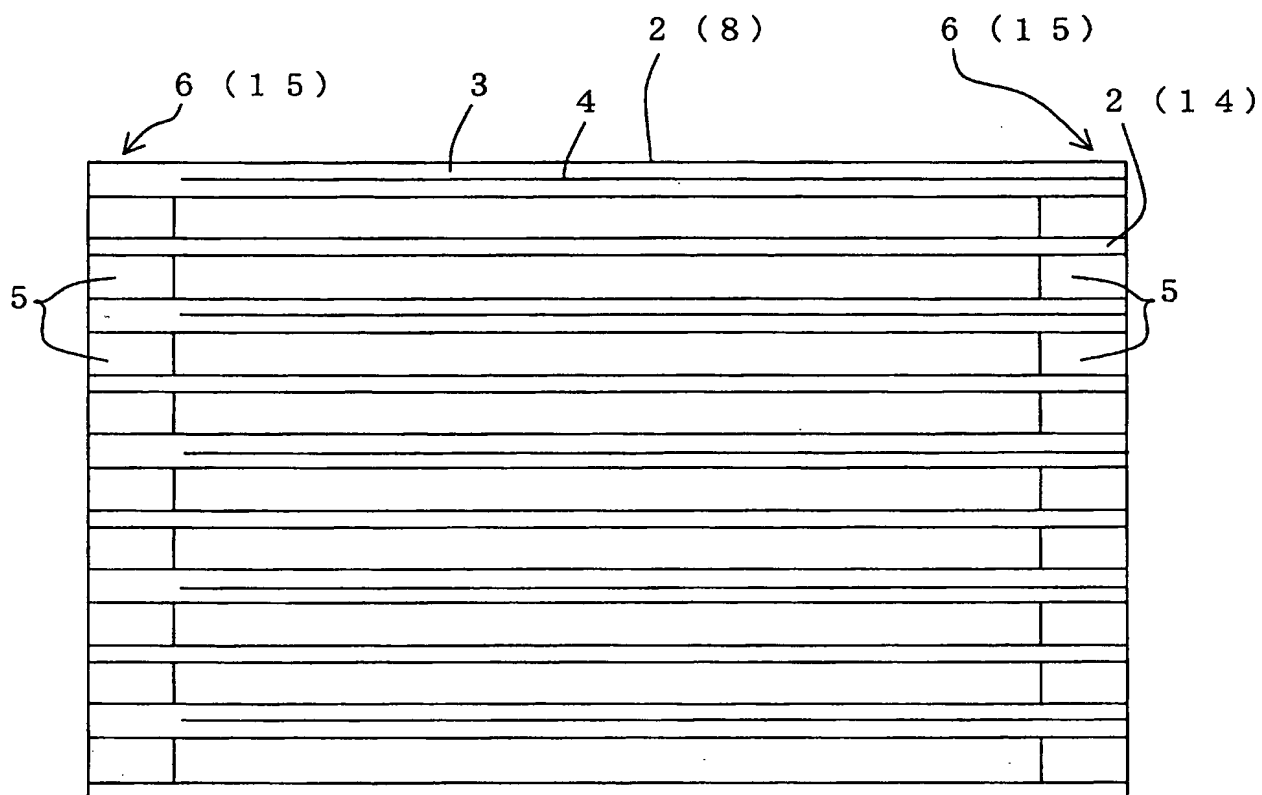
[図2]



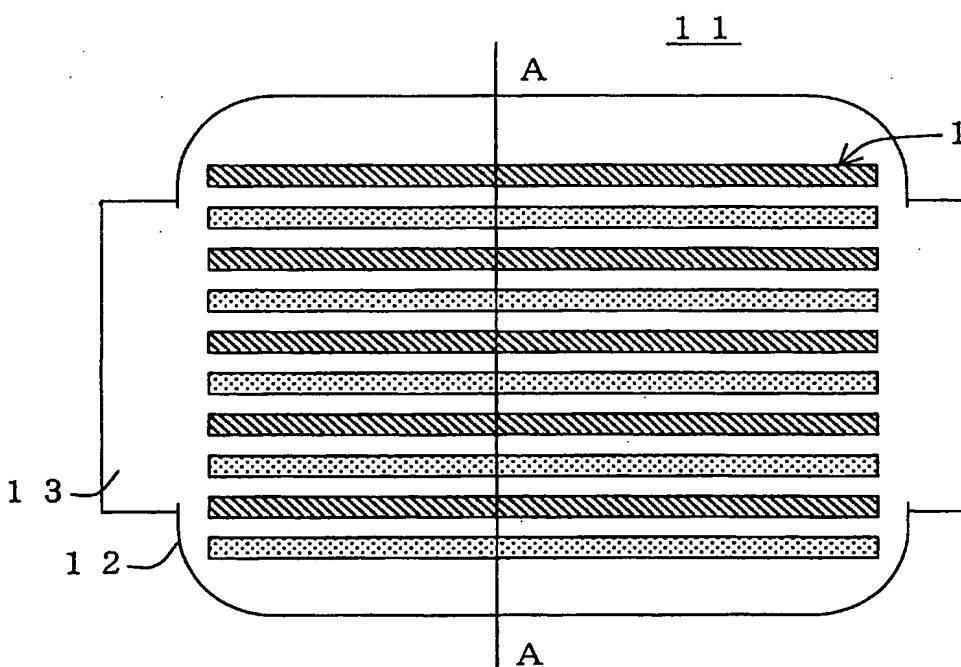
[図3]



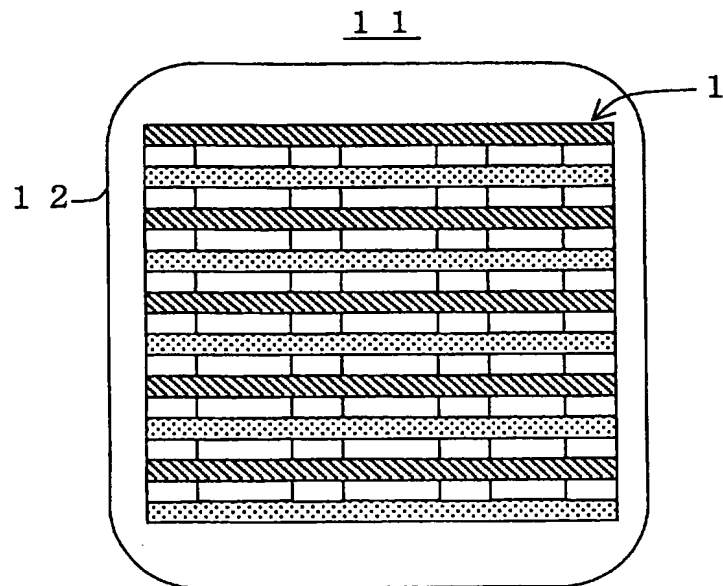
[図4]



[図5(a)]



[図5(b)]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013211

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H05H1/24, B01D53/56, F01N3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H05H1/24, B01D53/56, F01N3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-66828 A (Hitachi, Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), Par. Nos. [0017] to [0026]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-9
Y	JP 8-49525 A (Equos Research Co., Ltd.), 20 February, 1996 (20.02.96), Par. Nos. [0004] to [0012], [0034]; Figs. 2, 3, 5 (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-273170 A (Kabushiki Kaisha Tekuno Purekkusu), 24 September, 2002 (24.09.02), Par. Nos. [0029] to [0038]; Figs. 3 to 5 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 November, 2004 (18.11.04)Date of mailing of the international search report  
07 December, 2004 (07.12.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013211

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-275618 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 30 September, 2003 (30.09.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
P,A	JP 2004-160363 A (Sharp Corp.), 10 June, 2004 (10.06.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05H1/24, B01D53/56, F01N3/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05H1/24, B01D53/56, F01N3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-66828 A (株式会社日立製作所) 1998. 03. 10 段落0017-0026, 図1-4 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 8-49525 A (株式会社エクス・リサーチ) 1996. 02. 20 段落0004-0012, 0034, 図2, 3, 5 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 2002-273170 A (株式会社テクノ・プレックス) 2002. 09. 24 段落0029-0038, 図3-5 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 敦司

2M

9216

電話番号 03-3581-1101 内線 6989

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2003-275618 A (富士電機株式会社) 2003.09.30 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2004-160363 A (シャープ株式会社) 2004.06.10 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9